ÜBER

METHYLHYDRAZO-O-TOLUOL UND METHYLTOLIDIN

SOWIE NEUE VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG ALKYLIERTER HYDRAZOBENZOLE.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT LEIPZIG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT VON

ARNO BECKER

AUS NEUHAUS I. SOLLING.

LEIPZIG

THALACKER & SCHÖFFER

1906

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren Hantzsch und Beckmann.

Leipzig, den 13. November 1906.

Der Procancellar.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Rassow,

für die in liebenswürdigster Weise mir stets zuteil gewordene Unterstützung und sein im reichsten Masse mir bewiesenes Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

MEINEN ELTERN
IN LIEBE UND DANKBARKEIT.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535720_0091

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung 9
Allgemeiner Teil 13
Experimenteller Teil 25
A. Darstellung von Monomethylhydrazo-o-toluol 25
B. Umlagerung von Methylhydrazo-o-toluol in Methyltolidin . . 29
Freies Methyltolidin 31
Das platinchlorwasserstoffsaure Salz 32
Das pikrinsaure Salz 32
Das Dibenzoyl-Methyltolidin 33
Kondensation von Methyltolidin mit Salicylaldehyd 34
C. Einwirkung von salpetriger Säure auf Methyltolidin 35
a. Darstellung von Monomethyl-o-tolidinazo-β-Naphtol . . 35
b. Darstellung von Monomethyl-nitroso-o-tolidinazo-β-Naphtol 38
c. Darstellung von Monomethyl-o-tolidinazo-dimethylanilin . 40
d. Darstellung von Monomethyl-nitroso-o-tolidinazo-dimethylanilin 41
e. Darstellung von Monomethyl-o-tolidinazo-β-Naphtol-disulfosaurem Natrium 43
Darstellung einiger Disazofarbstoffe:
f. Durch Kombination von Monomethyl-o-tolidinazodimethylanilin mit Benzoldiazoniumchlorid 44
g. Durch Kombination von Monomethyl-o-tolidinazo-β-Naphtoldisulfosaurem Natrium mit Benzoldiazoniumchlorid . . 45
h. Durch Kombination von Monomethyl-o-tolidinazo-β-Naphtoldisulfosaurem Natrium mit diazotierter Sulfanilsäure . . 47
D. Ausfärbungen mit den wasserlöslichen Farbstoffen 48
E. Versuche, Methylhydrazobenzol mit anderen Mitteln wie mit Dimethylsulfat herzustellen:
a. Mit borsaurem Methyl 49
b. Mit essigsaurem Methyl 49
c. Mit salpetersaurem Methyl 49
F. Versuche, Aethylhydrazobenzol darzustellen:
a. Mit Bromaethyl 50
b. Mit Aethylnitrat 50
c. Mit Aethylsulfat 50
G. Vergleich der Eigenschaften und der Reaktionen des Benzidins mit den Alkylbenzidinen und dem Methyltolidin 54
H. Zusammenfassung 55

Einleitung.

In seiner Abhandlung über o-substituierte Alkylamine sagt FRIEDLÄNDER [1]) unter anderem:

„Dass in allen Fällen die Ursache der geringen Reaktions-
„fähigkeit auf räumliche Verhältnisse, auf den „schützenden
„Einfluss der o-substituierten Gruppen, zurückzuführen ist,
„kann um so weniger zweifelhaft sein, als es J. von LOON
„und V. MEYER [2]) nachzuweisen gelang, dass das abnorme
„Verhalten um so prägnanter hervortritt, je grösser
„die substituierende Gruppe ist . . . . Es war schon
„lange bekannt, dass Dimethylanilin und Dimethyl-o-tolui-
„din trotz analoger Konstitution in ihrem Verhalten grosse
„Abweichungen von einander zeigen. Dimethylanilin
„liefert mit salpetriger Säure glatt Nitrosodimethylanilin,
„vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu Azofarb-
„stoffen etc. . . . . "

„In allen Fällen wird hierbei das p-Wasserstoffatom
„des Dimethylanilins durch Stickstoff oder Kohlenstoff
„substituiert, und es ist deshalb selbstverständlich, dass
„Dialkylaniline mit substituiertem p-Wasserstoffatom wie
„Dimethyl-p-toluidin analoge Umsetzungen nicht zeigen.
„Schwerer verständlich ist es, dass, während sich Dimethyl-
„m-toluidin wie Dimethylanilin verhält, Dimethyl-o-
„toluidin sich mit salpetriger Säure und Aldehyden
„nicht vereinigt, mit Diazoverbindungen nur sehr schwierig
„und unvollständig kombiniert."

„Dagegen machte A. WEINBERG die interessante Be-
„obachtung, dass Monomethyl(alkyl)-o-toluidin in manchen

[1]) Wiener Monatsh. XIX. (1898). 628 u. ff.
[2]) Ber. 29, 839.

„Reaktionen mehr dem Dimethyl- als dem Monomethyl-
„anilin entspricht. Es liefert eine p-Nitrosoverbindung
„und lässt sich mit Aldehyden zu o-Ditolylmethan-
„derivaten kondensieren unter den Bedingungen, unter
„denen Monoalkylaniline Nitrosamine und Benzidin-
„kondensationen liefern."

„Offenbar sind diese Anomalien auf den Einfluss
„des o-ständigen Methyls im Di- und Monomethyl-o-toluidin
„auf das Stickstoffatom zurückzuführen. Sämtliche oben
„erwähnte Reaktionen verlaufen wohl so, dass zunächst
„intermediär eine Addition des betreffenden Reagenz
„(salpetrige Säure, Aldehyde, Diazoverbindungen, etc. ...)
„an das Stickstoffatom stattfindet, worauf sofort eine
„Umlagerung zu dem p-Substitutionsderivat eintritt.
„Durch die o-Methylgruppe wird der Vorgang erschwert
„und eventuell ganz verhindert, wenn die Beweglichkeit
„des Stickstoffatoms überdies noch durch Alkylierung
„herabgesetzt wird."

Auf Vorschlag von Herrn Prof. Rassow unternahm ich es, in nachstehender Arbeit Friedländers Ausführungen, soweit sie die Einwirkung von salpetriger Säure betreffen, an einem neuen Beispiel zu erproben. Zu diesem Zweck war es zunächst erforderlich, eine derartige Monalkyl-o-toluidinverbindung herzustellen. Ich wählte aus später zu erörternden Gründen das Monomethyl-o-toluidin, das ich mir durch Methylierung des Hydrazo-o-toluols und darauffolgende Umlagerung bereitete. Bei diesen Operationen folgte ich im wesentlichen den Vorschriften Bergers[1]) für die Darstellung von Monomethylbenzidin. Dem Monomethyl-o-tolidin muss man auf Grund der Analyse und seiner Derivate die Formel:

zuschreiben.

[1]) Inaugural-Dissertation, Leipzig, 1904.

Diese Basis wurde deshalb zur Herstellung von Farbstoffen gewählt, weil man hoffen durfte, dass infolge des dem Methyl-o-tolidin analogen Baues eines Teiles ihres Moleküls die Reaktionsgeschwindigkeit der Methylaminogruppe bei Einwirkung von salpetriger Säure derartig gehemmt würde, dass zunächst nur die NH_2-Gruppe angegriffen würde. Man wollte also — und dieses sollte der eigentliche Zweck dieser Arbeit sein — durch einseitige Diazotierung des Methyltolidins und darauffolgende Kuppelung z. B. mit einem Phenol zuerst Monoazofarbstoffe von der Formel:

herstellen, die dann durch Kombination mit Diazoniumsalzen unsymmetrische Disazofarbstoffe der Formel:

geben sollten.

Dabei konnte der Versuch nicht unterbleiben festzustellen, ob die Methylaminogruppe auch bei Einwirkung eines zweiten Moleküls salpetriger Säure auf die Dauer unangegriffen bleiben würde, oder ob es möglich wäre, Farbstoffe von folgender Zusammensetzung herzustellen:

Mit den wasserlöslichen der neu hergestellten Farbstoffe sollten zur Prüfung ihrer Affinität auf die Pflanzenfaser einige Ausfärbungen vorgenommen werden.

Ich bemühte mich weiterhin, andere Methylierungsmethoden des Hydrazobenzols aufzufinden und womöglich das Äthylhydrazobenzol und Äthylbenzidin darzustellen.

Mit der Feststellung, ob das von Berger gefundene Methylbenzidin und das von mir erhaltene Äthylbenzidin und Methyltolidin sich durch die üblichen Reaktionen von einander und vom Benzidin unterscheiden liessen, sollte die Arbeit abgeschlossen werden.

Allgemeines.

Nachdem auf Veranlassung von Herrn Professor Rassow in Verfolg der Studien über Hydrazoverbindungen Lummersheim[1]), Rülke[2]) und Baumann[3]) Verkettungsprodukte des Hydrazobenzols und seiner Derivate mit Aldehyden hergestellt hatten, und es ferner Baumann[3]) und Berger[4]) gelungen war, durch geeignete Mittel in glatter Reaktion Monobenzoylhydrazobenzol und Monomethylhydrazobenzol zu erhalten, fiel mir zunächst die Aufgabe zu, die Methylierung von Hydrazo-o-toluol zu versuchen.

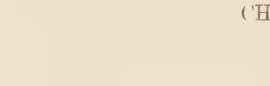
Da die gewöhnliche Methylierungsmethode mit Halogenalkyl nach den von Berger[4]) gemachten Erfahrungen wenig Erfolg versprach, wandte ich gleich die aussichtsvollste an, indem ich Dimethylsulfat mit Magnesiumoxyd als säurebindendes Mittel auf eine Lösung von Hydrazobenzol in Benzol in der Hitze einwirken liess; ich hoffte, dass dabei folgende Umsetzung erfolgen würde:

$$2\,C_6H_4\cdot CH_3NH\cdot\ NH\cdot CH_3\cdot H_4C_6 + 2\,SO_4\cdot(CH_3)_2 + MgO =$$
$$2\,C_6H_4\cdot CH_3N(CH_3) - NH\cdot CH_3\cdot H_4C_6 + Mg(O\cdot SO_2\cdot OCH_3)_2 + H_2O$$

Auffälliger Weise war innerhalb der Zeit, die zur Methylierung des Hydrazobenzols erforderlich ist, und mit den der Reaktionsgleichung entsprechenden Mengenverhältnissen Hydrazo-o-toluol nicht zu methylieren; erst nach Zu-

[1]) Inaugural-Dissertation, Leipzig, 1899; J. pr. Ch. 64, 129.
[2]) Inaugural-Dissertation, Leipzig, 1901.
[3]) Inaugural-Dissertation, Leipzig, 1902.
[4]) Inaugural-Dissertation, Leipzig, 1904.

satz der doppelten Menge an Dimethylsulfat und Magnesiumoxyd und bei mindestens 36 stündigem ununterbrochenen Kochen liessen sich höchstens 30 % der Theorie eines Produktes isolieren, dessen Analysen ergaben, dass ein Imidwasserstoffatom durch Methyl ersetzt war. Es hatte sich Monomethylhydrazo-o-toluol gebildet. Während man bei der Methylierung des Hydrazobenzols in gleicher Weise bis zu 70 % der theoretischen Ausbeute erhalten kann, war es mir unmöglich, mehr als 30 % methyliertes Toluolprodukt zu gewinnen. Es ist dies Verhalten so zu erklären: während der langen Reaktionszeit, deren die Entstehung der Verbindung



aus sterischen Gründen bedarf, spaltet sich Hydrazo-o-toluol grösstenteils in Azotoluol und Toluidin nach folgender Formel:

$$2\,C_6H_4CH_3NH : HN \cdot CH_3H_4C_6 = C_6H_4 \cdot CH_3N : N\,CH_3H_4C_6 + 2\,C_6H_4CH_3NH_2.$$

So wenig befriedigend die Ausbeute von Monomethylhydrazotoluol war, um so glatter, ja nahezu quantitativ vollzog sich die Umlagerung dieser Verbindung zum Methyltolidin. Von dem Chlorhydrat dieser Base konnte ich nahezu 90 % der Theorie erhalten. Die freie Base lässt sich im Gegensatze zu dem Methylbenzidin glatt aus der wässerigen Lösung ihres Chlorhydrates durch Natronlauge abscheiden. Da sie bedeutend schwerer im Wasser löslich ist als Benzidin, löst man sie zur Reinigung am besten in Alkohol und scheidet sie durch Wasser wieder ab. Die Analysenresultate stimmten zu der Formel $C_{15}H_{18}N_2$. Aus Analogie mit dem Benzidin und dem Monomethylbenzidin dürfen wir diesen Körper Monomethyl-o-tolidin von der Formel

nennen. Zu seiner Charakterisierung stellte ich einige Derivate her.

Dagegen verliefen meine Versuche, durch Aufarbeitung der Mutterlaugen des salzsauren Methyltolidins eine zweite isomere Basis zu gewinnen, deshalb resultatlos, weil eben die Umlagerung im Sinne der Bildung von Monomethyltolidin eine so glatte war, dass Nebenprodukte nicht in genügendem Masse zur Verfügung standen.

Während nach den Beobachtungen Bergers [1]) bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Methylbenzidin die Bildung der Nitrosoverbindung neben dem Diazoniumsalz durch keinen „schützenden" Einfluss eines Substituenten in o-Stellung zur Gruppe-N(CH_3)H gehemmt wird, war nach den Ausführungen Friedlaenders [2]) beim Monomethyl-o-tolidin eine derartige Schutzwirkung zu erwarten. Man beobachtet bei der Diazotierung des Methylbenzidins, dass von 1 Mol. dieser Base 2 Mol. Natriumnitrit verbraucht werden, ehe sich freie salpetrige Säure durch Jodkaliumstärkepapier nachweisen lässt, indem neben der primären Aminogruppe auch die Methylaminogruppe angegriffen wird, so dass gleichzeitig ein Gemisch von Diazoniumsalzen und Nitrosoverbindungen entsteht. Anders, aber in Übereinstimmung mit den auf Grund der Friedlaenderschen Theorien gehegten Erwartungen verhält sich das Monomethyl-o-tolidin salpetriger Säure gegenüber. Sobald man nämlich genau 1 Mol. Natriumnitrit zu der Lösung von einem Mol. Methyltolidin in der üblichen Weise hat zufliessen lassen, tritt deutlich die Färbung des Jodkaliumstärkepapiers ein, ein Beweis dafür, dass wenigstens vorläufig die Reaktion der salpetrigen Säure beendet ist. Diese Tatsache, sowie die in guter Ausbeute sich bildenden Azofarbstoffe berechtigen zu der Annahme, dass zunächst die Methylaminogruppe nicht angegriffen wird, sondern nur Diazotierung stattfindet. Die Kuppelungen der Diazonium-

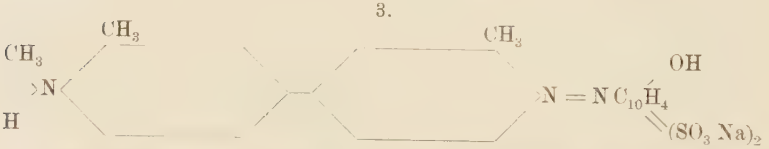
[1]) Inaugural-Dissertation, Leipzig, 1904.
2) Wiener Monatsh. XIX. (1898). 628 u. ff.

lösungen mit β-Naphtol, Dimethylanilin. R. Salz etc. lieferten Farbstoffe folgender Art:

1.

2.

3.



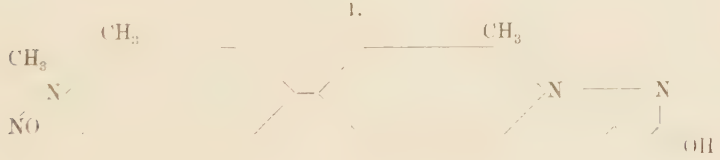
Die Methylaminogruppe bleibt infolge der Schutzwirkung des o-ständigen Methyls vorläufig unversehrt. Es lag nun nahe zu untersuchen, ob die Methylaminogruppe auch einem zweiten Molekul salpetriger Säure bei längerer Einwirkung widerstehen würde: Wurde eine durch Einwirkung von wenig mehr als einem Molekul salpetriger Säure entstandene Diazoniumchloridlösung von Methyltolidin längere Zeit sich überlassen, so liess sich bald keine freie salpetrige Säure mehr nachweisen. Auch nach weiterem Zusatz kleinerer Mengen von Natriumnitrit verschwand jeweilig nach einigem Warten die Färbung des Indikators. Erst als ganze 2 Mol. Natriumnitrit auf 1 Mol. Methyltolidin verbraucht waren, blieb auch nach stundenlangem Warten die Blaufärbung des Indikators bestehen, d. h. es war dauernd freie salpetrige Säure vorhanden, da sich für sie kein Angriffspunkt mehr fand. Es ist selbstverständlich, dass man das Gemisch von 2 Mol. Nitrit und 1 Mol. Methyltolidin wegen der weit

träger in Reaktion tretenden Methylaminogruppe viel länger stehen lassen muss, als es bei einfachen Diazotierungen mit nachfolgenden Kuppelungen üblich ist.

Ich kuppelte dann die so entstandene nitrosohaltige Diazoniumsalzlösung mit β-Naphtol und zum anderen Teil mit Dimethylanilin. Die Nuance der entstehenden, die Nitrosogruppe enthaltenden Azofarbstoffe ist eine weit intensivere als die der nitrosofreien. Bemerkenswert ist dabei, dass sich der durch Kuppelung mit Dimethylanilin entstandene ziegelrote Farbstoff durch Umkrystallisieren aus Aceton in schön ausgebildeten Krystallen gewinnen lässt.

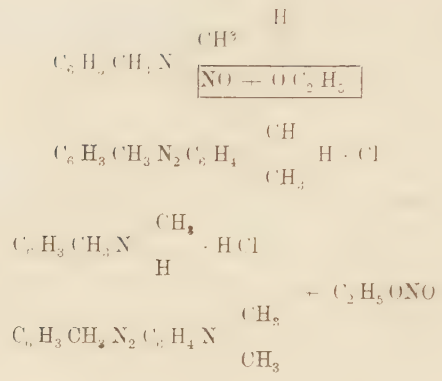
Die mit den Derivaten des β-Naphtols und Dimethylanilins ausgeführten Stickstoffbestimmungen bestätigten, dass die beiden Farbstoffe folgenden Formeln entsprachen:

1.



2.

Es war dann möglich, was als weiterer Beweis für die Konstitution der eben erwähnten Körper dienen mag, die Nitrosogruppe durch Behandeln mit heisser alkoholischer Salzsäure abzuspalten. Dadurch gelangte ich wieder zu den zuerst erhaltenen nitrosofreien Farbstoffen. Folgendes Schema mag den Vorgang erklären:



Nach diesen Resultaten kann man das Verhalten der Methylaminogruppe im Methyl-o-tolidin salpetriger Säure gegenüber dahin zusammenfassen, dass sie trotz des „schützenden“ Einflusses der o-ständigen Methylgruppe der salpetrigen Säure gegenüber nicht unempfindlich ist, dass aber die Nitrosierung viel schwerer erfolgt als die Diazotierung der primären Aminogruppe. Erst wenn, sobald Gelegenheit zu beiden Reaktionen gegeben ist, die Diazotierung völlig stattgefunden hat, setzt die Nitrosierung ein.

Ich versuchte sodann aus den nitrosofreien Monoazofarbstoffen durch Kuppelungen mit Diazoniumsalzen unsymmetrische Disazofarbstoffe der Formel:

herzustellen.

Zunächst versetzte ich den in der eben ausreichenden Menge Salzsäure gelösten, durch Kuppelung mit Dimethylanilin gewonnenen Azofarbstoffe mit der berechneten Menge Benzoldiazoniumchlorid und gewann durch Abscheiden mit Natriumacetat einen neuen intensiver gefärbten Farbstoff. Auf Grund der nach Reinigung durch Lösen in Alkohol und

Abscheiden mit hochsiedendem Petroläther ausgeführten Analysen musste man dem Produkt die Formel:

zuschreiben.

Um die Affinität solcher zweifach gekuppelten Farbstoffe zur Pflanzenfaser prüfen zu können, kombinierte ich die bereits erwähnte durch Einwirkung von R-Salz auf diazotiertes Methyltolidin entstandene nitrosofreie Farbbase mit Benzoldiazoniumchlorid. Hier war mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dass die zum Abscheiden nötige Kochsalzlösung immer etwas Chlornatrium an dem Niederschlag haften liess. Es fielen daher die Analysenresultate für Natrium etwas zu hoch und die für Stickstoff immer etwas zu niedrig aus. Trotzdem konnten die Analysen, wenn man vorstehende Schwierigkeit in Betracht zog, als genügend beweisend für die Formel:

angesehen werden. Auch bei diesem Disazofarbstoff liess sich deutlich die intensivere Färbung gegenüber dem nur durch einmalige Kuppelung mit R-Salz entstandenen Körper erkennen.

Um noch einen zweiten wasserlöslichen Disazofarbstoff zum Ausfärbeversuch zur Verfügung zu haben, liess ich auf den einmal mit R-Salz gekuppelten Farbstoff weiter diazotierte Sulfanilsäure einwirken. Der so erhaltene Disazofarbstoff hatte gleichfalls eine weit intensivere und nach Blau verschobene Nuance als die ihm zugrunde liegende Monoazoverbindung.

Die unter gleichen Bedingungen angestellten Ausfärbungen zeitigten folgende Resultate:

Der nur einfach mit R-Salz gekuppelte Methyltolidinfarbstoff zeigte nur ganz geringe Affinität zur Pflanzenfaser, weshalb auch der zur Ausfärbung benutzte ungebeizte Baumwollstrang nur eben blassrot erschien. Nach seiner Kombination mit Benzoldiazoniumchlorid ging er jedoch sehr gut auf ungebeizte Baumwolle und die Farbe geht dabei von blassrot in dunkelrotviolett über. Ebenso ergibt der durch zweite Kuppelung mit diazotierter Sulfanilsäure erhaltene Farbstoff wesentlich farbstärkere Ausfärbungen von schön blauvioletter Farbe.

Danach bewirkt die Einführung einer zweiten Azogruppe infolge ihrer chromophoren Eigenschaften, dass die Farbkraft wesentlich stärker wird und eine Verschiebung der Nuance von Rot nach Blau eintritt.

Sehr bemerkenswert ist, dass die neuen Disazofarbstoffe, obgleich sie nicht der p, p-Reihe des Biphenyls, sondern der p, m-Reihe angehören, Affinität zur Baumwollfaser haben.

Da es auffallen musste, dass bislang die Methylierung von Hydrazobenzol allein mit Dimethylsulfat und Magnesiumoxyd als säurebindendes Mittel gelungen war, veranlasste mich Herr Professor Rassow dann weitere Versuche darüber anzustellen, ob es möglich sei, das Methylhydrazobenzol mit Hilfe anderer Methylverbindungen zu gewinnen.

1. Zunächst verwandte ich borsaures Methyl und Magnesiumoxyd. Trotz 20stündigen Erhitzens in einer Kohlensäureatmosphäre auf dem Sandbade wurden 8.3 gr. von 10 gr. Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen.

2. Auch essigsaures Methyl und Magnesiumoxyd bewirkte nach 30stündigem Kochen keine Bildung von Methylhydrazobenzol. Aus der eingeengten Benzollösung und den Mutterlaugen schieden sich noch reichlich 75% unverändertes Hydrazobenzol ab.

3. Selbst salpetersaures Methyl, unter den gleichen Bedingungen wie unter 1 und 2 angewandt, führte zu keinem

Ersatz eines Imidwasserstoffatoms im Hydrazobenzol durch Methyl, sondern es blieben von 10 gr Ausgangsmaterial nach 30stündigem Kochen noch ca. 8 gr unangegriffen; der Rest war zu Azobenzol oxydiert.

Nach den vorstehenden und den Bergerschen[1]) Erfahrungen ist man wohl zu der Behauptung berechtigt, dass die Methylierung von Hydrazobenzol ausschliesslich nur mit Hilfe des Schwefelsäure-Dimethylesters möglich ist.

Es lag ferner nahe, Versuche darüber anzustellen, unter welchen Bedingungen Monoäthylhydrazobenzol und Äthylbenzidin zu erhalten sei.

1. Trotz des völligen Fehlschlagens früherer Versuche[2]), die Alkylierung des Hydrazobenzols mittelst Halogenalkylen zu bewirken, wandte ich doch zunächst Bromäthyl in Benzollösung im Beisein von Magnesiumoxyd an. Der Erfolg war ganz negativ. Während indessen beim Kochen mit Methyljodid schon nach verhältnismässig kurzer Zeit gänzliche Zersetzung eintreten soll, wurde in diesem Falle das Ausgangsmaterial kaum angegriffen.

2. Desgleichen führte ein weiterer Versuch mit Äthylnitrat unter denselben Bedingungen zu keiner Bildung von Äthylhydrazobenzol. Trotz tagelangen Kochens war kaum irgendwelche Veränderung der vereinigten Verbindungen zu konstatieren.

3. Besseren Erfolg konnte man sich von einer Versuchsanordnung versprechen, die der bei der Methylierung von Hydrazobenzol bezügl. Hydrazotoluol ähnlich war. Ich liess daher Schwefelsäure-Diäthylester im Verein mit Magnesiumoxyd auf die Benzollösung von Hydrazobenzol einwirken. Im Laufe der Versuche zeigte sich aber, dass das Äthylsulfat viel weniger reaktionsfähig ist als das Methylsulfat. Um eine völlige Umsetzung des Hydrazobenzols zu erzielen, musste man die dreifache Zeit erhitzen und die doppelte

[1]) Berger, Inaugural-Dissertation, pag. 22.
[2]) Berger, Inaugural-Dissertation, pag. 22.

Menge Äthylsulfat und Magnesiumoxyd zusetzen. Eine natürliche Folge des langen Erhitzens war, dass das Ausgangsmaterial zum weitaus grössten Teile in Azobenzol und Anilin zerfiel. Die aus der eingeengten öligen Benzollösung sich ausscheidenden Krystalle erwiesen sich daher fast ausschliesslich als Azobenzol. Nur in einem ganz geringen in hochsiedendem Petrolbenzin und Äther unlöslichen farblosen Rückstande liess sich ein neu enstandener Körper vermuten. Seine Löslichkeit in Wasser und die erst nach dem Kochen einer Probe mit Salzsäure eintretende Schwefelsäurereaktion bestärkten mich in dem Glauben, dass ein äthylschwefelsaures Salz vorlag, und zwar ein organisches, da es ohne Rückstand verbrannte. Die wässrige Lösung des Salzes schied auf Zusatz von Natronlauge eine Basis ab, die in heissem Wasser verhältnismässig schwer löslich war, sich aus diesem Lösungsmittel bei schnellem Erkalten in Blättchen, bei langsamem Abkühlen nadelförmig wieder abschied und bei 73—74° glatt schmolz.

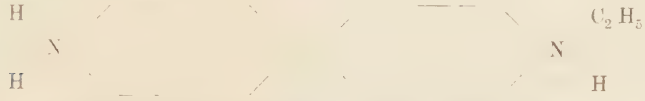
Wenn man überhaupt Analogieschlüsse ziehen darf, so könnte man schon auf Grund des Verhaltens der wässrigen Lösung dieser Basis, das sich fast genau mit den Eigenschaften des von Berger gefundenen Methylbenzidins deckt, behaupten, dass das gesuchte Äthylbenzidin vorläge. Auch der Schmelzpunkt deutet auf ein alkyliertes Benzidin, wie folgende Zusammensetzung zeigt:

Benzidin	Fp. 122°;	Tolidin	Fp. 129°;
Methylbenzidin . . .	„ 83°;	Methytolidin . . .	„ 85°.
Acthylbenzidin (?) .	„ 73—74°;		

Ferner spricht die Bildung eines leichtlöslichen Sulfates für ein Alkylderivat des Benzidins. Da aber nur dieses oder Äthylbenzidin sich gebildet haben kann, Benzidin jedoch, wie aus den Eigenschaften hervorgeht, sicher nicht vorliegt, so muss man annehmen, dass der entstandene Körper tatsächlich Äthylbenzidin ist.

Leider fehlte es mir an genügendem Material, um die neue Basis völlig durchanalysieren zu können, doch konnte

ich wenigstens so viel von dem reinen Körper gewinnen, dass sich damit eine Stickstoffbestimmung ausführen liess. Der erhaltene Wert stimmte leidlich auf die Formel des Monoäthylbenzidins.



Durch die Einwirkung von Äthylsulfat auf die Benzollösung von Hydrazobenzol im Beisein von Magnesiumoxyd hat sich also vermutlich zunächst, wenn auch nur in geringem Masse Monoäthylhydrazobenzol gebildet. Dieses hat durch die nicht ganz abgestumpfte Säure Umlagerung zu Monoäthylbenzidin erfahren. Das Monoäthylbenzidin wurde dann als äthylschwefelsaures Salz gefasst.

Weitere Kochungen des Hydrazobenzols mit dem Schwefelsäure-Diäthylester und Magnesiumoxyd hätten mich zweifellos in den Stand gesetzt, das Äthylbenzidin völlig zu charakterisieren, doch liess meine Empfindlichkeit gegen Äthylsulfat diese Versuche nicht mehr zu.

Die Untersuchungen zur Klarstellung, ob sich das Methyl- resp. Äthylbenzidin und das Methyltolidin durch die üblichen Reaktionen von einander und vom Benzidin unterscheiden liessen, führten zu folgenden Ergebnissen: Die alkylierten Benzidine geben zwar noch ähnliche Reaktionen wie das Benzidin selbst, aber ihre Reaktionsgeschwindigkeit resp. Reaktionsfähigkeit ist bedeutend herabgemindert. So kann man zunächst bemerken, dass die Löslichkeit in Wasser bei den alkylierten Benzidinen wesentlich abnimmt; fügt man dann z. B. zu gleich concentrierten wässerigen Lösungen von Benzidin und Alkylbenzidin die gleichen Mengen Kaliumbichromat- oder Ferricyankaliumlösung hinzu, so tritt bei der Benzidinlösung in beiden Fällen sofort ein tiefblauer Niederschlag ein, während bei den Lösungen der alkylierten Benzidine zunächst nur eine grünlich blaue Färbung, die nach einigem Stehen allerdings auch in Blau übergeht, zu

bemerken ist. Näheres hierüber ist aus der dem praktischen Teile angeschlossenen Tabelle zu ersehen, nur möchte ich noch erwähnen, dass das Monomethyltolidin wahrscheinlich auch infolge der „Schutzwirkung“ seiner o-substituierten Methylgruppen nur noch ganz wenig von den für Benzidin typischen Reagenzien verändert wird: es ist in Wasser fast unlöslich und die Reaktionen mit Kaliumbichromat und Ferrycyankalium versagen gänzlich.

Experimenteller Teil.

A.

Darstellung von Monomethylhydrazo-o-toluol.

Am besten für die Bereitung von o-Azotoluol bewährte sich die von Witt[1]) angegebene Darstellungsweise von Azoverbindungen. Ich erhielt die reichlichsten Ausbeuten, wenn ich in folgender Weise verfuhr:

Für die Verarbeitung von 30 gr Orthonitrotoluol stellte ich mir eine Lösung von 100 gr Natriumhydroxyd in 500 cbcm Wasser her; in diese wurde nach und nach eine Lösung von 100 gr Zinnchlorür in der eben ausreichenden Menge Wasser (wird die Lösung milchig, so setze man einige Tropfen Salzsäure hinzu) unter gutem Schütteln eingetragen. Man achtet darauf, dass die vereinigten Lösungen möglichst klar bleiben. Hierzu fügte ich dann die 30 gr o-Nitrotoluol, in Alkohol gelöst, hinzu, erwärmte das Lösungsgemisch auf ca. 80° unter stetigem kräftigen Rühren, bis sich das o-Azotoluol als dunkelrote ölige Schicht auf der Oberfläche abgeschieden hatte und der Geruch nach o-Nitrotoluol nahezu verschwunden war. Am besten äthert man dann die gesamte Reaktionsflüssigkeit aus, engt die ätherische Lösung möglichst weit ein und leitet zur völligen Entfernung des etwa noch vorhandenen unveränderten o-Nitrotoluols, welches die Krystallisation beeinträchtigen würde, Wasserdampf hindurch. Sobald kein o-Nitrotoluol mehr überging, nahm ich das Azotoluol in Äther auf, liess den Äther verdunsten und

[1]) Ber. 18, 2912.

krystallisierte aus Alkohol um. Die Ausbeute an reinem o-Azotoluol vom Schmelzpunkt 55° betrug ungefähr 70 % der Theorie.

Die Reduktion von o-Azotoluol zu Hydrazo-o-toluol geschah in der gewohnten Weise in einer alkalischen Alkohollösung mit Zinkstaub. Die Mengenverhältnisse wurden wie bei der Herstellung von Hydrazobenzol aus Azobenzol[1]) gewählt: 50 gr o-Azotoluol wurden in 500 gr absolutem Alkohol gelöst und eine Lösung von 20 gr Natriumhydroxyd in 40 gr Wasser hinzugefügt. Dieses Gemisch wurde auf dem Sandbade erhitzt und bis zur Entfärbung mit Zinkstaub versetzt, dann rasch durch einen Büchnerschen Trichter in eine Lösung von 200 cbcm wässeriger schwefliger Säure in 800 cbcm Wasser hineinfiltriert. Das in weissen Flocken ausfallende Hydrazo-o-toluol wurde nach völliger Abkühlung wiederum rasch abgesaugt und aus hochsiedendem Petroläther (Kp. 110—130°) umkrystallisiert. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug durchschnittlich 60 % der Theorie. Sein Schmelzpunkt liegt jedoch nicht, wie von Rülke[2]) und früher allgemein angegeben wurde, bei 165°, sondern bei 156°.

Da Berger[3]) bei der Methylierung von Hydrazobenzol mit Dimethylsulfat und Magnesiumoxyd in Benzollösung gute Ausbeuten erzielt hatte, richtete ich mich bei der Methylierung des Hydra-o-toluols zunächst nach seinen Vorschriften:

10 gr Hydrazotoluol wurden in 100 gr Benzol durch Erhitzen auf dem Sandbade gelöst und 5 gr Magnesiumoxyd zugleich mit $7^1/_2$ gr Dimethylsulfat hinzugegeben. Das Gemisch wurde 2 Tage lang auf dem Sandbade erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Magnesiumoxyds wurde das Filtrat auf dem Wasserbade unter dem Abzuge bis auf ein Drittel eingeengt und im Rest die Krystallisation durch Abblasen zu beschleunigen gesucht. Die bald in Menge ausgeschiedenen

[1]) Gattermann, d. Pr. d. org. Ch. V. Aufl. 190 u. 191.
[2]) Inaugural-Dissertation, Leipzig, 1901.
[3]) Inaugural-Dissertation, Leipzig, 1904.

Krystalle erwiesen sich aber bei näherer Untersuchung als das Ausgangsmaterial Hydrazo-o-toluol. Die aus den letzten Mutterlaugen sich ausscheidenden, gefärbten Krystalle von anderem Habitus bewiesen, dass sich, wie schon die starke Rötung der Lösung vermuten liess, durch Oxydation Azotoluol gebildet hatte.

Weitere Versuche ähnlicher Art überzeugten mich, dass die Methylierung auf die beschriebene Weise unmöglich war. Erst als ich bedeutend länger kochte und die Menge des Dimethylsulfats und Magnesiumoxyds verdoppelte, erhielt ich den gesuchten Körper. Für die Ausbeute war es ferner von Bedeutung, dass die Methylierung in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen wurde. Am praktischsten und für die Ausbeute am besten ist es, wenn man bei der Darstellung des Monomethylhydrazobenzols folgendermassen verfährt:

Man gibt zunächst in einen geeigneten Kolben 15 gr Magnesiumoxyd und 20 gr Hydrazo-o-toluol, fügt 200 gr Benzol hinzu und erhitzt auf dem Sandbade, indem man zugleich einen Kohlensäurestrom in den Kühler einleitet, bis alles Hydrazo-o-toluol gelöst ist. Dann lässt man etwas erkalten und gibt durch den Kühler unter gutem Umschütteln in 2 bis 3 Anteilen 30 gr Dimethylsulfat hinzu. Die Gesamtflüssigkeitsmenge muss dann noch 36—40 Stunden am Rückflusskühler möglichst ohne Unterbrechung im flotten Sieden gehalten werden. Nach dem Erkalten filtriert man die Benzollösung unter dem Abzuge vom Magnesiumoxyd ab und engt das Filtrat auf dem Wasserbade auf ein Drittel seines Volumens ein. Den Rest des Benzols entfernt man durch Abblasen im Luftstrom und bringt dadurch das Monomethylhydrazotoluol zu schnellerem Krystallisieren. Die von der Mutterlauge abgesaugten Krystalle wurden mit Ligroin nachgewaschen, wodurch sie bereits rein weiss wurden; es genügte ein einmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin, um Krystalle von konstantem Schmelzpunkt zu erhalten. Die Ausbeute an reinem Monomethylhydrazo-o-toluol vom Schmelz-

punkt 84° aus angewandten 20 gr Hydrazo-o-toluol beträgt besten Falles $5^1/_2$ gr oder 25.8 % der Theorie. Vergleicht man mit den vorstehenden Prozentzahlen diejenigen, die man in der Literatur bei der Gewinnung von Monometylhydrazobenzol angegeben findet, so fällt die geringe Ausbeute an Toluolprodukt auf; da man jedoch beim Methylieren vom Hydrazotoluol viel länger kochen muss als beim Hydrazobenzol, so ist auch mehr Gelegenheit zu Nebenreaktionen gegeben. Vor allem bilden sich Azotoluol und o-Toluidin: beide konnten in beträchtlicher Menge in den Mutterlaugen nachgewiesen werden. Durch das lange Erhitzen tritt eine Spaltung nach folgendem Schema ein:

$$2\,C_6H_4\cdot CH_3NH - NHCH_3\cdot H_4C_6 =$$
$$C_6H_4CH_3N = NCH_3H_4C_6 + 2\,C_6H_4CH_3NH_2.$$

Die Elementaranalyse des Monomethylhydrazotoluols ergab folgende Resultate:

I. 0.1940 gr Substanz ergaben 0.5679 gr CO_2 und 0.1410 gr H_2O.

II. 0.1188 gr Substanz gaben 12.90 cm³ N bei einer Temperatur von 17° und 743.5 mm Barometerstand.

III. 0.1422 gr Substanz gaben 15.41 cm³ N bei einer Temperatur von 18° und 752 mm Barometerstand.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{15}H_{18}N_2$	I.	II.	III.
C = 79.56 %	79.83 %	—	—
H = 8.03 „	8.14 „	—	—
N = 12.41 „	—	12.33 %	12.39 %
100.00 %			

Diese Resultate führen zu der Formel $C_{15}H_{18}N_2$, die man nach der Entstehung und dem übrigen Verhalten der Verbindung zu der Strukturformel:

$$CH_3\cdot C_6H_4NH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$$

auflösen muss.

Das Monomethyl-o-toluol ist schwer löslich in leichtsiedendem Petroläther, leichter löslich in Benzol und seinen Homologen, desgleichen in Ligroin, Äther und Alkohol, unlöslich aber in Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 84°,

es scheidet sich bei langsamem Erkalten aus Ligroin in grossen, schön ausgebildeten Krystallen ab und bildet dabei „rhombische, rechteckige oder fast quadratische Tafeln: die vorwaltende Fläche (010) ist optische Achsenebene, dazu (110) und (011).“ [1]) Einmal rein erhalten, färbt es sich selbst bei sehr langem Liegen an der Luft nicht rot wie das Hydrazo-o-toluol, auch ist es gegen Belichtung gänzlich unempfindlich.

B. Umlagerung von Methylhydrazo-o-toluol in salzsaures Methyltolidin.

Zuerst versuchte ich Methylhydrazo-o-toluol durch Behandlung mit wässeriger Salzsäure zu Methyltolidin umzulagern. Wegen der grossen Löslichkeit des salzsauren Methyltolidins gelang es mir aber nicht, dies Salz direkt aus seiner wässerigen Lösung abzuscheiden. Zu fast quantitativen Ausbeuten gelangt man dagegen, wenn man in folgender Weise verfährt:

Monomethylhydrazo-o-toluol wird in der eben ausreichenden Menge absoluten Alkohols gelöst. Nachdem man diese Lösung soweit gekühlt hat, dass sich eben noch keine Krystalle abscheiden, gibt man unter weiterem Kühlen nach und nach tropfenweise konz. Salzsäure vom spez. Gewicht 1.19 hinzu, wobei sich die helle Flüssigkeit jeweilig erwärmt und sich im Augenblicke des Einfallens eines jeden Tropfens der zugegebenen Salzsäure dunkelgrün färbt; beim Umschütteln unter stetiger Kühlung verschwindet die dunkele Färbung wieder und geht in eine gelbliche über. Nach vollendeter Umlagerung tritt die dunkelgraue Färbung bei erneutem Zusatz von Salzsäure nicht mehr auf. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich reinweisse Krystalle aus, die sich nach völligem Erkalten derart vermehren, dass der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle werden dann

[1]) Nach freundlicher Bestimmung und Mitteilung durch Herrn Dr. Reinisch, Leipzig.

abgesaugt und mit absolutem Alkohol und darauf mit Äther nachgewaschen. Sie sind sofort analysenrein. Die Chlorbestimmungen führt man einfach so aus, dass man das Salz in salpetersäurehaltigem Wasser löst und in der Kälte mit Silbernitrat fällt.

I. 0.1583 gr Substanz ergaben 0.1524 gr Ag Cl, die 0.0378 gr Cl entsprachen.

II. 0.1906 gr Substanz ergaben 0.1805 gr Ag Cl, die 0.0448 gr Cl entsprachen.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{15} H_{20} N_2 Cl_2$	I.	II.
C = 60.16 %	—	—
H = 6.75 „	—	—
N = 9.39 „	—	—
Cl = 23.70 „	23.88 %	23.50 %
100.00 %		

Dem Chlorhydrat kommt danach die Formel:

$$C_{15} H_{18} N_2 \cdot 2 H Cl$$

zu. Es ist zwar gegen Belichtung in trockenem Zustande völlig unempfindlich und bewahrt seine rein weisse Farbe, befeuchtet man es jedoch nur wenig oder lässt eine wässerige Lösung des Salzes genügend lange stehen, so tritt zunächst Blaufärbung auf, die bei wochenlangem Stehen in schmutzig grün übergeht. Das salzsaure Monomethyltolidin ist leicht löslich in Wasser und zersetzt sich bei 260—280°. Die Ausbeute war eine recht gute: ohne die allerdings geringen Mengen, die beim Nachwaschen mit Alkohol und Äther verloren gehen, zu berücksichtigen, erhielt ich z. B. aus 9 gr Monomethylhydrazotoluol 10.06 gr reines Umlagerungsprodukt oder 89.08 % der Theorie.

Versuche durch Aufarbeitung der alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen des salzsauren Methyltolidins eine zweite isomere Base zu gewinnen, mussten resultatlos verlaufen, weil die Umlagerung in Methyltolidin so glatt erfolgt, dass die Ausbeute an Nebenprodukten nur eine sehr geringe ist.

Freies Methyltolidin.

Man löst das salzsaure Methyltolidin in Wasser auf, übersättigt es mit Natronlauge und lässt den flockigen Niederschlag absitzen. Das freie Monomethyltolidin ist im Wasser fast gar nicht löslich, man reinigt es daher am besten in der Weise, dass man es in Alkohol löst und mit Wasser wieder ausfällt. Die reine Verbindung ist farblos und schmilzt bei 85°; sie ist, wie das Monomethylhydrazotoluol und das salzsaure Monomethyltolidin, in reinem Zustande und trocken aufbewahrt, sehr beständig. Befeuchtet man sie aber ein wenig oder lässt die Lösung längere Zeit stehen, so tritt unter Bildung eines Farbstoffes eine intensive blaugrüne Färbung auf.

Die Analysen ergeben folgende Werte:

I. 0.1514 gr Substanz ergaben 0.4420 gr CO_2 und 0.1081 gr H_2O.
II. 0.1664 gr Substanz ergaben 18.05 cm^3 N bei einer Temperatur von 12° und einem Barometerstand von 741 mm.
III. 0.1978 gr Substanz ergaben 21.86 cm^3 N bei einer Temperatur von 15° und einem Barometerstand von 744 mm.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{15}H_{18}N_2$	I.	II.	III.
C = 79.56 %	79.64 %	—	—
H = 8.03 „	8.01 „	—	-
N = 12.41 „	—	12.54 %	12.66 %
100.00 %			

Diese Analysen, die Entstehung und das Verhalten der Base zeigen, dass durch „Benzidinumlagerung eine Verbindung von der Formel:

entstanden ist. Wegen der Reaktionen sei auf die am Schluss dieser Arbeit angeführte Tabelle verwiesen.

Zur weiteren Charakterisierung des Monomethyltolidins gelang es mir noch die folgenden Derivate herzustellen:

1. Das platinchlorwasserstoffsaure Methyltolidin.
2. Das pikrinsaure Methyltolidin.
3. Das Dibenzoylmethyltolidin.
4. Das Kondensationsprodukt von Methyltolidin mit Salicylaldehyd.

Das platinchlorwasserstoffsaure Salz.

Zu einer bestimmten Menge in verdünnter Salzsäure gelösten salzsauren Methyltolidins fügt man die berechnete Anzahl von Kubikcentimetern einer 10%igen Platinchloridlösung hinzu. Der sofort auftretende gelbbraune Niederschlag wird abgesaugt, mit etwas salzsäurehaltigem Wasser und Alkohol ausgewaschen, rasch auf Ton abgepresst und im Exsikkator getrocknet. Da ein Umkrystallisieren des Salzes wegen seiner grossen Zersetzlichkeit unter Abscheidung von Platin und seiner grossen Löslichkeit in Wasser sich nicht ermöglichen liess, wurde direkt analysiert. Am einfachsten bestimmt man den Platingehalt der Verbindung.

I. 0.2108 gr Substanz ergaben 0.0640 gr Platin
II. 0.2157 „ „ „ 0.0654 „ „

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{15}H_{20}N_2PtCl_6$	I.	II.
C = 28.31 %	—	—
H = 3.17 „	—	—
N = 4.42 „	—	—
Pt = 30.64 „	30.36 %	30.33 %
Cl = 33.46 „		
100.00 %		

Es liegt somit der Körper $C_{15}H_{18}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ vor.

Das pikrinsaure Salz.

Man löst 1 gr salzsaures Methyltolidin im Wasser und fügt 1 gr ebenfalls in Wasser gelöste Pikrinsäure hinzu. Es entsteht sofort ein gelber Niederschlag, der am besten aus Wasser umkrystallisiert wurde. Die entstandenen mikroskopisch kleinen Nädelchen des Salzes zersetzen sich zwischen 184—186°. Das Pikrat ist in Wasser, Äther, Alkohol und Benzol löslich, unlöslich dagegen in Ligroin.

Die Ergebnisse der Analysen waren folgende:

I. 0.1881 gr Substanz gaben 25.60 cm^3 N bei 19° Temperatur und 743 mm Barometerstand.

II. 0.1449 gr Substanz gaben 19.15 cm^3 N bei 17° Temperatur und 755 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{12}H_7N_3O_7$	I.	II.
C = 55.33 %	—	—
H = 4.66 „		
N = 15.42 „	15.29 %	15.22 %
O = 24.59 „	—	—
100.00 %		

Da man bekannter Weise eher zu viel als zu wenig Stickstoff findet, machte ich noch mehrere Bestimmungen, doch blieben immer die erhaltenen Resultate um ein Geringes hinter den theoretischen Werten zurück. Hieran ist wohl die allzu plötzlich eintretende Verbrennung des Pikrats schuld. Immerhin ist aber durch die Analysenresultate bewiesen, dass wir es hier mit einer Verbindung von folgender Zusammensetzung zu tun haben:

$$C_{15}H_{15}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH.$$

Benzoylierung des Methyltolidins nach der Schotten-Baumannschen Methode.

Zu 2 gr in salzsäurehaltigem Wasser gelöstem salzsauren Methyltolidin wurden 2 gr Kaliumhydroxyd und $2^1/_2$ gr Benzoylchlorid hinzugegeben und das Gemisch einige Zeit erhitzt. Schon beim Abkühlen schied sich eine sich zusammenballende und erhärtende Masse ab. Nachdem das überschüssige Benzoylchlorid durch Zusatz von Kalilauge unschädlich gemacht war, wurde das abgesaugte und gut gewaschene Reaktionsprodukt aus hochsiedendem Petroläther mehrfach umkrystallisiert; es schmilzt glatt bei 156°.

Die Analysen ergaben:

I. 0.2124 gr Substanz gaben bei einer Temperatur von 17° und 748 mm Barometerstand 12.4 cm^3 N.

II. 0.1928 gr Substanz gaben bei einer Temperatur von 14° und 748 mm Barometerstand 11.2 cm^3 N.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{29} \cdot H_{26} \cdot N_2 \cdot O_2$		I.	II.
C =	80.12 %	—	—
H =	6.05 „	—	—
N =	6.46 „	6.66 %	6.70 %
O =	7.37 „	—	—
	100.00 %		

Diese Analysenresultate führen zur Formel eines Dibenzoyltolidins. Infolge seiner Unlöslichkeit in verdünnten Säuren hat man ihm die symmetrische Konstitution:

zuzuschreiben.

Die Verbindung krystallisiert in mikroskopisch kleinen Nädelchen, ist löslich in Alkohol und Benzol, schwerer löslich in Petrolbenzin, unlöslich in Äther und leicht siedendem Petroläther.

Kondensation von Methyltolidin mit Salicylaldehyd.

Die aus der wässerigen Lösung des salzsauren Methyltolidins durch Natronlauge abgeschiedene Base wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und möglichst weit eingeengt. Der ölige Rückstand wurde sodann in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Salicylaldehyd versetzt. Nach kurzem Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade schied sich ein braunrotes Produkt ab, das sich am besten aus Ligroin zu schön ausgebildeten Nadeln vom Schmelzpunkt 120° umkrystallisieren liess. Ich nahm an, dass sich ein Molekül Salicylaldehyd mit einem Molekül Methyltolidin kondensieren würde, und hatte danach die Mengenverhältnisse gewählt.

Die Analysen ergaben die Werte:

I. 0.2100 gr Substanz gaben bei einer Temperatur von 13° und 750 mm Barometerstand 16.05 cm³ N.

II. 0.1415 gr Substanz gaben bei einer Temperatur von 15° und 754 mm Barometerstand 10.82 cm³ N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{22}H_{18}N_2O$	I.	II.
C = 79.93 %	—	
H = 6.73 „	—	
N = 8.50 „	8.91 %	8.88 %
O = 4.84 „	—	—
100.00 %		

Die Analysenresultate bestätigten, dass eine Verbindung von der Konstitution:

entstanden war.

Das einseitig mit Salicylaldehyd kondensierte Methyltolidin ist noch basischer Natur; es ist unverändert in kalter verdünnter Schwefelsäure löslich. Kocht man jedoch die Lösung, so tritt Spaltung und der charakteristische Geruch nach Salicylaldehyd auf. Nach völligem Vertreiben des Salicylaldehyds durch längeres Kochen kann man aus der rückständigen Lösung durch Absättigen mit Natronlauge das freie Monomethyltolidin vom Schmelzpunkt 85° wieder erhalten.

C. Einwirkung von salpetriger Säure auf Methyltolidin.

Es war in erster Linie festzustellen, ob beim Methyltolidin im Gegensatze zum Methylbenzidin salpetrige Säure zunächst nur auf ein Stickstoffatom und zwar auf das nicht methylierte einwirken würde.

Für diesen Versuch stellte ich mir zunächst eine $^n/_{50}$ Lösung von salzsaurem Methyltolidin und eine annähernd $^n/_{10}$ Natriumnitritlösung her; die letztere wurde gegen Kaliumpermanganat von bestimmtem Titre genau eingestellt. Die Diazotierung wurde in stark salzsaurer Lösung vorgenommen und als Indikator Jodkaliumstärkepapier benutzt. Nach

meiner Berechnung hätte ich, wenn ich auf 1 Mol. Methyltolidin genau 1 Mol. Nitrit verwenden wollte, auf 40 cm^3 $^n/_{50}$ Methyltolidinlösung 10.50 cm^3 meiner ca. $^n/_{10}$ Natriumnitritlösung gebrauchen müssen. In Wirklichkeit konnte ich bis zur beginnenden Bläuung des Jodkaliumstärkepapiers

1. zu 40 cm^3 $^n/_{50}$ Methyltolidin 10.80 cm^3 Natriumnitrit
2. „ 40 „ „ „ 10.76 „ „

hinzugeben. Demnach liess sich freie salpetrige Säure wenigstens zeitweise nach der Einwirkung von etwas mehr als einem Mol. Natriumnitrit auf 1 Mol. Methyltolidin nachweisen; es musste also zunächst nur Diazotierung der primären Aminogruppe stattgefunden haben, während die Methylaminogrupe infolge der „Schutzwirkung“ des o-ständigen Methyls intakt blieb. Es ist dabei zu bemerken, dass die Reaktionsflüssigkeit bei jedem erneuten Zusatz von Natriumnitritlösung sich dunkel färbte und trübe wurde. Nach einigem Stehen in der Kälte hellte sie sich aber wieder auf und blieb schwach gelb gefärbt. Dem in Lösung befindlichen Diazoniumsalz muss man die Formel:

zuschreiben.

Liess man die so erhaltene Diazoniumsalzlösung in der Kälte stehen, so trat nach mehreren Stunden keine Reaktion mit Jodkaliumstärkepapier mehr ein, auch nach weiterem allmählichen Zusatz von kleineren Mengen Nitrit und nach einigem Warten liess jeweilig sich die Bläuung des Indikators nicht mehr wahrnehmen. Ich nahm deshalb an, dass bei längerer Einwirkung von mehr als einem Molekul Natriumnitrit auf ein Molekul Methyltolidin in salzsaurer Lösung auch die Nitrosierung an dem methylierten Aminrest einsetzte. In dieser Ansicht wurde ich dadurch bestärkt, dass nach Zusatz von ziemlich genau zwei Molekulen Natrium-

nitrit auf ein Molekul Methyltolidin die Blaufärbung des Jodkaliumstärkepapiers auch nach längerem Stehen zu erkennen war. Es war demnach aller Wahrscheinlichkeit nach folgende Verbindung:

entstanden.

Um den Beweis für die Richtigkeit der eben erwähnten Vermutungen zu erbringen, stellte ich einige Derivate von den nitrosofreien und den nitrosohaltigen Diazoniumsalzen durch Kuppelung mit geeigneten Verbindungen her:

a) Darstellung von Monomethyl-o-tolidinazo-β-Naphtol.[1])

Ich löste 2 gr salzsaures Monomethyltolidin in Wasser und fügte nach Zusatz der erforderlichen Menge Salzsäure unter guter Kühlung allmählich ca. 33.50 cm^3 einer $^n/_5$ Normalnatriumnitritlösung hinzu. Wenn die Lösung nach einigem Warten mit dem Indikatorpapier noch kein Jod abschied, so trat diese Reaktion doch nach Zusatz von ein bis zwei weiteren Tropfen Nitritlösung ein. Ich nahm dann an, dass die Diazotierung beendet sei und fügte nach zweistündigem Stehen das Diazoniumsalz zu einer Lösung von 0.963 gr β-Naphtol in überschüssiger Natronlauge. Sofort schied sich ein dunkelroter flockiger Niederschlag ab, der nach völligem Auswaschen mit Wasser gut getrocknet und zerrieben wurde. Dann krystallisierte ich den Farbstoff mit Hilfe eines Soxhletschen Extraktionsapparates aus Alkohol um. Der krystallinische, schwarzrot glänzende Körper ist löslich in konzentrierten starken Säuren, unlöslich in Alkalien. Sein Schmelzpunkt liegt bei 90—92°, erhitzt man ihn höher, so beginnt er von ca. 120° ab sich zu zersetzen. Die Analysen

[1]) Der Name dieses und der folgenden Azofarbstoffe wurde nach den Vorschlägen von G. Schultz (Chem. d. Steinkohlentheers, III. Aufl., Bd. II, S. 75 ff.) gebildet.

ergaben, dass nur die Diazotierung der primären Aminogruppe mit nachfolgender Kuppelung eingetreten war.

I. 0.1963 gr Substanz gaben 18.42 cm^3 N bei 14° Temperatur und 758 mm Barometerstand.

II. 0.1604 gr Substanz gaben 15.05 cm^3 N bei 12° Temperatur und 760 mm Barometerstand.

III. 0.1920 gr Substanz gaben 0.5520 gr CO_2 und 0.1017 gr H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{25}H_{23}N_3O$	I.	II.	III.
C = 78.67 %	—	—	78.45 %
H = 6.09 „	—	—	5.93 „
N = 11.04 „	11.02 %	11.21 %	—
O = 4.20 „		—	—
100.00 %			

Man muss danach dem Farbstoff die Formel:

zuschreiben, und man kann ihn wohl „Monomethyl-o-tolidin-azo β-Naphtol“ nennen.

b) Darstellung von Monomethylnitroso-o-tolidin-azo-β-Naphtol.

Ich löste wieder 2 gr salzsaures Monomethyltolidin in stark salzsäurehaltigem Wasser und setzte in der Weise wie bei „a“ möglichst genau 2 Molekule Natriumnitrit, d. h. ca. 67 cm^3 meiner $^n/_5$ Nitritlösung hinzu. Schon nach dem Hinzufügen von etwas mehr als einem Molekul oder von ca. 34 cm^3 $^n/_5$ Natriumnitritlösung war eine deutliche Bläuung des Jodkaliumstärkepapiers bemerkbar, welche bei fernerem Zusatz zwar intensiver, aber nach einigem Stehen immer wieder schwächer wurde. Die entstandene Diazoniumlösung, die sich dunkel gefärbt hatte und etwas trübe war, liess

ich unter häufigerem Umrühren ca. einen Tag lang stehen. Die von Zeit zu Zeit ausgeführte Reaktion mit Jodkaliumstärkepapier zeigte deutlich das allmähliche Verschwinden der freien salpetrigen Säure; zugleich wurde die Lösung wieder klarer und hellte sich allmählich völlig auf. Nunmehr nahm ich die Kuppelung mit dem in überschüssiger Natronlauge gelösten β-Naphtol vor. Der sich auch hier sofort abscheidende Körper weist eine weit intensivere Farbnuance auf als der vorher unter „a" beschriebene Farbstoff; er lässt sich ebenfalls aus Alkohol umkrystallisieren. Im Gegensatze zu dem nitrosofreien Körper, aber in Übereinstimmung mit dem Verlust seiner basischen Natur löst sich dieser neue Farbstoff nur noch wenig oder gar nicht mehr in konzentrierter Salzsäure. Er schmilzt wesentlich höher als der zuerst mit β-Naphtol hergestellte Farbstoff, nämlich bei 173°.

Die Stickstoffbestimmungen ergaben:

I. 0.1680 gr Substanz ergaben bei einer Temperatur von 16° und 754 mm Barometerstand 19.55 cm^3 N.

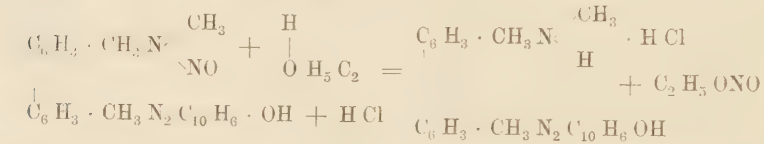
II. 0.1957 gr Substanz ergaben bei einer Temperatur von 19° und 754 mm Barometerstand 23.32 cm^3 N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{25}H_{22}N_4O_2$	I.	II.
C = 73.10 %	—	
H = 8.41 „	—	—
N = 13.19 „	13.46 %	13.58 %
O = 7.80 „	—	—
100.00 %		

Die Konstitution dieses Körpers muss demnach folgende sein:

Es wurde weiterhin versucht, den eben beschriebenen Farbstoff durch Abspaltung der Nitrosogruppe in den bei

90 -92° schmelzenden nitrosofreien Farbstoff überzuführen. Zu diesem Zweck wurde er längere Zeit am Rückflusskühler mit heisser alkoholischer Salzsäure behandelt. Als eine Probe des vorher hellroten Körpers mit Natronlauge übersättigt, eine dunklere Basis ausschied, wurde die gesamte Reaktionsflüssigkeit heiss abfiltriert und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Der sich bald abscheidende dunkelrote Körper liess sich wieder aus Alkohol rein und krystallinisch erhalten; sein Schmelzpunkt fiel auch genau mit dem des unter „a" beschriebenen nitrosofreien Körpers zusammen; desgleichen deckten sich die beiden Farbstoffe völlig in ihren Eigenschaften; man darf daher annehmen, dass die nachstehend formulierte Umsetzung erfolgte.



c) Darstellung von Monomethyl-o-tolidinazodimethylanilin.

1 gr salzsaures Methyltolidin wurde in Wasser gelöst, mit konz. Salzsäure versetzt und gut gekühlt. Zu der Lösung fügte ich genau 17 cm^3 $^n/_5$ Natriumnitritlösung hinzu. Nachdem das entstandene Diazoniumsalz längere Zeit in der Kälte gestanden hatte und die Lösung beim Prüfen mit Jodkaliumstärkepapier nur noch geringe Blaufärbung erkennen liess, wurde die Kuppelung mit 0.45 gr Dimethylanilin in der üblichen Weise vorgenommen. Der Farbstoff wurde als dunkelbrauner Niederschlag durch Natriumacetat abgeschieden und nach gutem Auswaschen und Trocknen aus hochsiedendem Petroläther umkrystallisiert. Der Farbstoff ist dunkelbraun, er ist löslich in konzentrierten Säuren und unlöslich in Alkalien. Ein scharfer Schmelzpunkt war nicht zu beobachten, während die Zersetzung gegen 100° begann.

Zwei Stickstoffbestimmungen ergaben:

I. 0.2042 gr Substanz ergaben bei einer Temperatur von 11° und 752 mm Barometerstand 27.44 cm^3 N.

II. 0.1516 gr Substanz ergaben bei einer Temperatur von 13° und 756 mm Barometerstand 20.35 cm³ N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{21} H_{23} N_4$	I.	II.
C = 77.01 %	—	—
H = 7.32 „	—	—
N = 15.67 „	15.86 %	15.78 %
100.00 %		

Dem Monomethyl-o-tolidinazodimethylanilin entspräche die Konstitutionsformel:

Da sich der Farbstoff aus dem hochsiedenden Petroläther nicht völlig wieder abschied, benutzte ich die noch dunkelbraun gefärbte Mutterlauge dazu, um aus ihr durch vorsichtiges Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff das dunkelrote salzsaure Salz zu gewinnen; es entsteht dabei ein flockiger Niederschlag, der nach dem Trockenen in ein feines dunkelrotes Pulver zerfällt.

d) Darstellung von Monomethylnitroso-o-tolidinazodimethylanilin.

Man verfährt sonst genau, wie oben beschrieben, nur fügt man statt 17 cm³ $^n/_5$ Natriumnitritlösung ca. 34 cm³ hinzu. Ferner muss man die Diazoniumsalzlösung zur vollständigen Nitrosierung ca. einen Tag lang in der Kälte stehen lassen, d. h. bis bei einer Probe das Jodkaliumstärkepapier nicht mehr so plötzlich und intensiv gebläut wird. Zum Abscheiden des Farbstoffes verwendet man wieder Natriumacetat. Auch dieser die Nitrosogruppe enthaltene Farbstoff ist viel kräftiger gefärbt als der unter „c“ beschriebene nitrosofreie Körper. Er ist in Äther, Alkohol, sowie in hochsiedendem Petroläther und Aceton verhältnismässig leicht löslich, unlöslich in leichtsiedendem Petroläther und verdünnten Säuren, wie auch in starken Alkalien; in konzentrierter Salz- und

Schwefelsäure ist er unter intensiv violetter Färbung und teilweiser Zersetzung leicht löslich. Zu seiner Reinigung verwendet man am besten Aceton, woraus er sich in schön ausgebildeten rötlich gelben Krystallen, die zerrieben ziegelrot aussehen, gewinnen lässt. Krystallform: „triklin“.[1]) Nahezu rechtwinklige Prismen mit deutlich schiefer Basis. Auf den Vertikalflächen Auslöschung von 8 und 16°. Kleochroitisch; Längsrichtung tief blutrot, Querrichtungen karminrot resp. rotorange. Flächen gern etwas gekrümmt.“ Der Farbstoff schmilzt scharf bei 160° und beginnt bei 180° sich zu zersetzen.

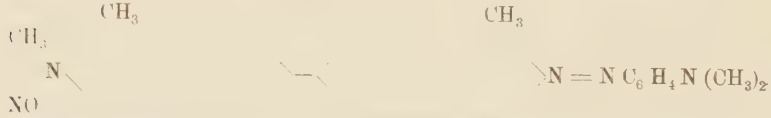
Die Analysen ergaben:

I. 0.1444 gr Substanz gaben bei einer Temperatur von 16° und 770 mm Barometerstand 22.24 cm³ N.

II. 0.1616 gr Substanz gaben bei einer Temperatur von 14° und 768 mm Barometerstand 24.42 cm³ N.

Berechnet für: $C_{23}H_{23}N_5O$		Gefunden: I.	II.
C	= 71.24 %	—	—
H	= 6.51 „	—	—
N	= 18.12 „	18.21 %	17.97 %
O	= 4.13 „	—	
	100.00 %		

Wir haben dem Körper die Formel:

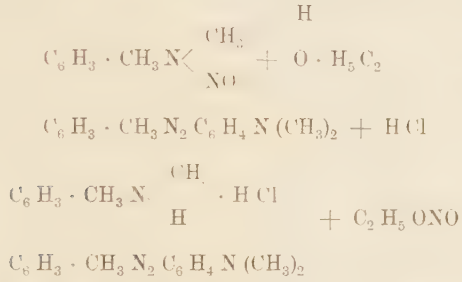


zuzuschreiben und können ihn Monomethylnitroso-o-tolidinazodimethylanilin nennen.

Der auch hier angestellte Versuch, durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure die Nitrosogruppe herauszuspalten gelang durchaus, nur zeigte sich dabei, dass hier die Nitrosoverbindung etwas beständiger war als bei dem β-Naphtolfarbstoff

[1]) Nach freundlicher Untersuchung und Mitteilung durch Herrn Dr. Reinisch, Leipzig.

vom Fp. 173°. Ich musste nämlich viel länger mit alkoholischer Salzsäure kochen als im ersten Falle, bis auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge eine dunklere Basis abgeschieden wurde. Die Eigenschaften und die Analyse des Farbstoffes zeigten, dass die Spaltung nach der Gleichung:



$$C_6H_3 \cdot CH_3N\langle \begin{matrix} CH_2 \\ NO \end{matrix} + O \cdot H_5C_2$$

$$C_6H_3 \cdot CH_3N_2C_6H_4N(CH_3)_2 + HCl$$

$$C_6H_3 \cdot CH_3N\langle \begin{matrix} CH_2 \\ H \end{matrix} \cdot HCl + C_2H_5ONO$$

$$C_6H_3 \cdot CH_3N_2C_6H_4N(CH_3)_2$$

0.2051 gr des mit Natronlauge abgeschiedenen Farbstoffes ergaben bei einer Temperatur von 14° und 760 mm Barometerstand 27.74 cm^3 N.

Die 27.74 cm^3 entsprechen 15.92% Stickstoff. Der nitrosofreie Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{23}H_{26}N_4$ sollte 15.67% Stickstoff enthalten; man sieht also, dass die Nitrosogruppe herausgespalten ist.

e) Darstellung von Monomethyl-o-tolidinazo-β-Naphtoldisulfosaurem Natrium.

Ich liess auf die wässerige stark salzsaure Lösung von Monomethyltolidin ein Molekul salpetrige Säure einwirken, indem ich ca. 33.5 cm^3 n/5 Natriumnitritlösung nach und nach hinzufügte. Die längere Zeit in der Kälte aufbewahrte Diazoniumsalzlösung muss nach weiterem Zusatz eines Tropfens Nitritlösung wieder auf Jodkaliumstärkepapier reagieren; dann löst man die berechnete Menge R-Salz in überschüssiger Natronlauge und gibt zu dieser Lösung das Diazoniumsalz. Das Reaktionsgemisch bleibt zur vollständigen Kuppelung einen Tag lang stehen. Der sich von selbst abscheidende Farbstoff wird nach einigem Auswaschen, wobei man darauf zu achten hat, dass durch die Behandlung mit Wasser

nicht zu viel von dem Niederschlag verloren geht, und nach gutem Trocknen zur Analyse verwandt.

I. 0.1634 gr Farbstoff ergaben bei einer Temperatur von 17° und 754 mm Barometerstand 10.82 cm^3 N.

II. 0.1438 gr Farbstoff ergaben bei einer Temperatur von 18° und 760 mm Barometerstand 9.36 cm^3 N.

Berechnet für: $C_{25} H_{21} O_7 N_3 S_2 Na_2$		Gefunden: I.	II.
C	= 51.24 %	—	—
H	= 3.62 „	—	-
O	= 19.13 „	—	—
N	= 7.19 „	7.62 %	7.51 %
S	= 10.95 „	—	—
Na	= 7.87 „	—	—
	100.00 %		

Der in Wasser und Säuren lösliche Farbstoff ist unlöslich in Alkalien, er besitzt weder einen scharfen Schmelz- noch Zersetzungspunkt, bei ca. 200° scheint er zwar sein Aussehen zu ändern, aber eine deutliche Zersetzung ist noch nicht wahrnehmbar. Diesem wasserlöslichen Azofarbstoff wäre die Formel:

zuzuschreiben.

f) Versuch, Monomethyl-o-tolidinazodimethylanilin mit Benzoldiazoniumchlorid weiter zu kombinieren.

Ausgehend von 2 gr Monomethyltolidin stellte ich mir wieder das nitrosofreie Diazoniumsalz her und kuppelte es in der unter „c“ geschilderten Weise mit der berechneten Menge Dimethylanilin. Der rein ausgewaschene und gut getrocknete Azofarbstoff von der Zusammensetzung $C_{23} H_{26} N_4$ wurde darauf in der eben ausreichenden Menge verd. Salzsäure gelöst und mit entsprechender Menge Benzoldiazoniumchlorid versetzt. Nachdem man die vereinigten Lösungen

einen Tag lang kalt hat stehen lassen, bewirkt man die Abscheidung des Farbstoffes durch Natriumacetat. Der etwas klebrige Niederschlag wurde zur Reinigung in Alkohol gelöst und durch hochsiedenden Petroläther wieder abgeschieden. Der Diazofarbstoff erscheint heller braun als die durch einmalige Kuppelung erhaltene Azoverbindung; er ist in Wasser sehr schwer löslich, in conc. Säuren, Alkohol und Äther leichter, in hochsiedendem Petroläther dagegen schwer löslich. Sein Zersetzungspunkt liegt zwischen 180—190°.

Die Stickstoffbestimmungen ergaben:

I. 0.1542 gr Substanz gaben bei einer Temperatur von 17° und 768 mm Barometerstand 24.12 cm^3 N.

II. 0.1852 gr Substanz gaben bei einer Temperatur von 16° und 764 mm Barometerstand 29.34 cm^3 N.

Berechnet für: $C_{29} H_{30} N_6$		Gefunden: I.	II.
C	= 75.23 %	—	—
H	= 6.56 „	—	—
N	= 18.21 „	18.35 %	18.56 %
	100.00 %		

Hiernach entspräche diesem ersten Disazofarbstoff die Formel:

g) Darstellung eines wasserlöslichen, unsymetrischen Disazofarbstoffes durch Kuppelung von Monomethyl-o-tolidinazo-β-Naphtoldisulfosaurem Natrium mit Benzoldiazoniumchlorid.

Eine entsprechende Menge des unter „e“ beschriebenen Farbstoffes wurde in wenig salzsäurehaltigem Wasser gelöst und zu dieser Lösung die berechnete Menge frisch bereiteten Diazoniumchlorids hinzugegeben. Die Reaktionsflüssigkeit muss

alkalisch reagieren und bleibt zwei Tage in der Kälte stehen. Zur völligen Abscheidung des gebildeten Disazoproduktes wurde mit Kochsalzlösung versetzt. Darauf wurde der schwarzrote ausgeschiedene Farbstoff filtriert und mit Wasser, so gut es ging, ausgewaschen. Ich glaubte anfänglich den erhaltenen Niederschlag direkt zur Analyse verwenden zu können, doch bewies mir eine Probe beim Versuch, ihn in Wasser zu lösen, dass der Farbstoff noch nicht einheitlich war. Ich löste deshalb die mir zur Verfügung stehenden $1^1/_2$ gr des Körpers in Wasser und schied durch längeres Erhitzen ca. 0.3 gr eines unlöslichen Zersetzungsproduktes ab. Aus dem Filtrat konnte ich dann durch Kochsalzlösung den Farbstoff wieder abscheiden. Durch gutes Auswaschen, soweit dieses überhaupt wegen der Löslichkeit des Niederschlages in Wasser zu erreichen ist, wurde er hinreichend rein erhalten.

Ich suchte von diesem Disazofarbstoff durch verschiedene Analysen den Stickstoff- und den Natriumgehalt zu bestimmen. Hierbei machten sich zwei Schwierigkeiten bemerkbar. Einmal verbrennt die Verbindung sehr schwer vollkommen, man muss daher die Verbrennung viel länger vor sich gehen lassen, als man sonst zu tun pflegt; dann beeinträchtigt der immer noch merkliche Kochsalzgehalt die Richtigkeit der Analysen. Es ist aus diesen Gründen erklärlich, dass die von mir erhaltenen Werte für Stickstoff etwas zu niedrig und die für Natrium etwas zu hoch ausfielen. Die Natriumbestimmungen wurden in der üblichen Weise durch Abrauchen mit conc. Schwefelsäure vorgenommen.

I. 0.1508 gr Substanz ergaben bei einer Temperatur von 15° und 762 mm Barometerstand 12.35 cm^3 N.

II. 0.1654 gr Substanz ergaben bei einer Temperatur von 16° und 748 mm Barometerstand 13.25 cm^3 N.

III. 0.1774 gr Substanz ergaben 0.0412 gr Natriumsulfat, die 0.01336 gr Natrium entsprechen.

Berechnet für: $C_{21} H_{25} N_5 S_2 O_7 Na_2$		Gefunden: I.	II.	III.
C	= 53.94 %	—	—	—
H	= 3.66 „		—	—
N	= 10.18 „	9.61 %	9.72 %	
S	= 9.30 „	—	—	—
O	= 16.24 „	—	—	—
Na	= 6.68 „	—	—	7.52 %
	100.00 %			

Die Resultate weiterer Analysen kamen den theoretischen Werten nicht näher; man darf aber den Disazofarbstoff vor allem auch wegen seines Verhaltens zur Pflanzenfaser folgende Strukturformel beilegen:

Ein glatter Schmelzpunkt war auch von diesem Körper nicht festzustellen, doch beginnt er sich gegen 250° zu zersetzen; er ist löslich in Wasser und Säuren, unlöslich in Alkalien.

h) Weitere Kombination des unter „e" erhaltenen wasserlöslichen Azofarbstoffes mit diazotierter Sulfanilsäure.

Zu der alkalischen Lösung frisch bereiteter diazotierter Sulfanilsäure fügte ich die in salzsäurehaltigem Wasser gelöste berechnete Menge des Farbstoffes „e" hinzu. Das Reaktionsgemisch liess ich dann 2 Tage zur völligen Kuppelung stehen. Der in der üblichen Weise abgeschiedene Farbstoff hat bezüglich seiner Nuance im Vergleich zu dem zugrunde liegenden Farbstoff „e" eine wesentliche Veränderung erlitten. Während der Monoazofarbstoff nur schwachrot ist, ist der Disazofarbstoff tief blauviolett.

D. Ausfärbungen mit den wasserlöslichen Tolidinfarbstoffen.

Die Ausfärbungen wurden auf gebleichter, ungebeizter Baumwolle vorgenommen. Die Farbstoffe wurden 4prozentig unter Zusatz der üblichen Mengen von Pottasche und Seife ausgefärbt. Die Flüssigkeitsmenge betrug jedesmal 200 cm³. Mit dem Garn wurde kalt eingegangen, dann erwärmt und im Verlauf einer Stunde die Flotte auf 70° gebracht. Es war jedoch bei allen drei Versuchen nicht zu erreichen, dass die Bäder vollständig ausgezogen wurden.

Der nur durch einfache Kuppelung mit $\beta_1, \beta_2, \beta_3$-Naphtoldisulfosaurem Natrium, dem sogenannten R-Salz hergestellte Farbstoff zeigte eine ganz geringe Affinität zur Pflanzenfaser. Der unter dem Leitungswasser gespülte Baumwollstrang erschien nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur zwar gleichmässig, aber nur schwach blassrot gefärbt.

Dagegen besitzt der in zweiter Linie mit Benzoldiazoniumsalz gekuppelte Disazofarbstoff eine weit grössere Farbkraft und geht sehr gut auf die Pflanzenfasser. Der zur Ausfärbung benutzte Baumwollstrang weist ein schönes dunkelrotviolett auf. Doch scheint dieser Farbstoff gegen Belichtung nicht gerade sehr beständig zu sein, denn ich konnte bemerken, dass vor allem die Teile der Ausfärbung, die dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wurden, bald etwas verblassten.

Der zweite Disazofarbstoff, erhalten durch Kombination von Monomethyl-o-tolidin-azo-β-naphtoldisulfosaurem Natrium mit diazotierter Sulfanilsäure, zeigt ebenfalls grössere Affinität zur Pflanzenfaser als der ihm zugrunde liegende Monoazofarbstoff. Die Farbnuance hat sich hier noch mehr nach blau verschoben. Der zur Ausfärbung benutzte Baumwollstrang zeigt ein reines, wenn auch nicht besonders kräftiges Blau.

Man sieht also, dass die Einführung einer zweiten Diazogruppe in die Menomethyl-o-tolidinazofarbstoffe eine bedeu-

tende Erhöhung der Farbkraft der entstehenden Disazofarbstoffe und eine Verschiebung der Nuance nach Blau verursacht.

E. Versuche, das Monomethylhydrazobenzol mit anderen Mitteln als Dimethylsulfat herzustellen.

Es wurden stets 10 gr Hydrazobenzol in der zehnfachen Menge Benzol gelöst, Magnesiumoxyd im Überschuss und darauf die berechnete Menge der Methylverbindung hinzugegeben.

1. Mit borsaurem Methyl.

Obwohl ich die Benzollösung von Hydrazobenzol im Kohlensäurestrom zusammen mit borsaurem Methyl und Magnesiumoxyd erst 5, dann 10 und schliesslich 20 Stunden auf dem Sandbade erhitzte, war immer nur ein geringer Verbrauch der angewandten 10 gr Hydrazobenzol zu konstatieren. So konnte ich selbst nach 20stündigem Kochen noch 8.3 gr Ausgangsmaterial zurückgewinnen. Der geringe Verlust an Hydrazobenzol ist lediglich seiner Spaltung in Azobenzol und Anilin zuzuschreiben.

2. Mit essigsaurem Methyl.

Die Benzollösung des Hydrazobenzols wurde nach Zusatz der molekularen Menge von essigsaurem Methyl und Magnesiumoxyd wie oben, 30 Stunden lang gekocht. Auch hier liessen sich aus der eingeengten Benzollösung und den Mutterlaugen noch reichlich 7 gr Hydrazobenzol zurückerhalten.

3. Mit salpetersaurem Methyl.

Auch beim Kochen mit frisch bereitetem Methylnitrat wurde Hydrazobenzol nicht alkyliert; es konnten nach 30stündigem Erhitzen noch 8 gr Ausgangsmaterial wieder isoliert werden.

F. Versuche, Hydrazobenzol zu aethylieren.

1. Mit Bromäthyl, Magnesiumoxyd in Benzol.

Trotzdem frühere Versuche mit Jodmethyl zu keiner Alkylierung von Hydrazobenzol geführt hatten, setzte ich doch einen Versuch ähnlicher Art an, indem ich statt Jodmethyl Bromäthyl anwandte, in der Absicht, auf diese Weise das Äthylhydrazobenzol herzustellen. Der Erfolg war jedoch, einerlei ob ich molekulare Mengen oder das doppelte Quantum von Bromäthyl anwandte, einerlei ob ich 5, 8, 12 oder 24 Stunden auf dem Sandbade erhitzte, ein durchaus negativer. Während indessen bei dem Versuch mit Jodmethyl schon nach 8 stündigem Erhitzen eine völlige Zersetzung des Hydrazobenzols eintritt, konnte ich eine solche bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Hydrazobenzol nicht in dem Masse bemerken. Selbst nach 24 stündigem Kochen, allerdings in einer Kohlensäureatmosphäre, erhielt ich noch 75 % unangegriffenes Ausgangsmaterial zurück.

2. Mit Äthylnitrat und Magnesiumoxyd in Benzollösung.

Es war zwar anzunehmen, dass nach dem Misslingen der Methylierung von Hydrazobenzol mit Metylnitrat auch der Versuch der Äthylierung mit Äthylnitrit fehlschlagen würde. Der Vollständigkeit halber wurde aber dieser Versuch auch durchgeführt. Indessen war weder bei tagelangem Kochen mit molekularer Menge von Äthylnitrit noch bei sonstigen Versuchsabänderungen irgendwelche Einwirkung, ausser einer geringen Oxydation zu Azobenzol, auf das angewandte Hydrazobenzol nachzuweisen.

3. Mit Äthylsulfat und Magnesiumoxyd in Benzollösung.

Da die Methylierung von Hydrazobenzol mit Methylsulfat verhältnismässig glatt verläuft — ich konnte bei einem derartigen Versuche eine Ausbeute von 70 % erzielen — und die Methylierung von Hydrazo-o-toluol ebenfalls mit Methylsulfat, wenn auch mit geringerer Ausbeute, sich er-

reichen lässt, musste nach dem Fehlschlagen der vorstehenden Versuche eine Äthylierung mit Diäthylsulfat am aussichtsvollsten erscheinen. Es zeigte sich jedoch bald, dass die Einwirkung des Schwefelsäurediäthylesters auf Hydrazobenzol eine viel weniger intensive ist, als die des entsprechenden Methylesters. Während man z. B. 20 gr Hydrazobenzol nur ca. 20 Stunden der Einwirkung von Methylsulfat auszusetzen braucht, um alles Ausgangsmaterial sich umsetzen zu lassen, ist bis zur völligen Umsetzung der gleichen Menge Hydrazobenzol in Gegenwart von Äthylsulfat mindestens die dreifache Zeit erforderlich. Abgesehen von der Dauer des Versuches wurde genau so verfahren wie bei der Methylierung von Hydrazobenzol und Hydrazo-o-toluol: Ich verwandte 20 gr Hydrazobenzol, die unter Zusatz von Magnesiumoxyd im Überschuss und unter stetigem Überleiten von Kohlensäure in Benzol gelöst wurden. Nach einigem Abkühlen der Lösung gab ich durch den Kühler 30 gr Äthylsulfat in mehreren Anteilen hinzu und sorgte dann dafür, dass das Reaktionsgemisch ca. 65 Stunden auf dem Sandbade in ununterbrochenem Sieden blieb. Bei allen nach kürzerer Zeit unterbrochenen Versuchen blieb mehr oder weniger Ausgangsmaterial unverändert. Die vom Magnesiumoxyd abfiltrierte Benzollösung wurde dann auf ein Drittel Volumen eingeengt. Der zurückbleibende ölige Rest schied nach längerem Stehen und starker Abkühlung beträchtliche Krystallmengen ab, die jedoch mit den Methylierungsprodukten vom Hydrazobenzol und Hydrazo-o-toluol keine Ähnlichkeit zeigten. Ich trennte die Krystalle von der anhaftenden öligen Mutterlauge durch schnelles Absaugen oder durch Abpressen auf gekühltem Ton. Der in einem Kolben gesammelte Rückstand erinnerte in seinem Aussehen sehr an sein krystallisiertes Azobenzol. Ich digerierte ihn verschiedentlich mit leichtsiedendem Petroläther in der Wärme, wobei sich die Flüssigkeit rot färbte und das Ungelöstbleibende farblos wurde. Die Lösung schied beim Einengen ausschliesslich Azobenzol vom Schmelzpunkt 68° aus. Um

noch etwaige geringe Spuren von unverändertem Hydrazobenzol und anderen beigemengten nebenher entstandenen schwerer löslichen organischen Verbindungen zu entfernen, wurde der Kolbeninhalt noch mehrfach nacheinander mit Petrolbenzin und Äther ausgekocht. Die übrigbleibende, allerdings nur noch geringe Menge eines nunmehr reinweissen Körpers wurde in wenig Alkohol gelöst und nach möglichster Vertreibung des Lösungsmittels mit Äther wieder ausgefüllt. Es schied sich ein scheinbar krystallinisches Produkt ab, das auf über 300° erhitzt unverändert bleibt. Eine in der Kälte hergestellte Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser gibt mit Baryumchlorid keine Fällung, kocht man aber einige Zeit, so tritt ein deutlicher krystallinischer Niederschlag ein. Ich vermutete daher, dass ein äthylschwefelsaures Salz, und zwar ein organisches, vorlag, weil es ohne Rückstand verbrannte.

Aus der wässerigen Lösung des Salzes konnte ich durch Übersättigen mit Natronlauge die freie Basis erhalten. Sie lässt sich am besten aus heissem Wasser umkrystallisieren und scheidet sich daraus bei schnellem Erkalten in Blättchen, bei langsamem Abkühlen nadelförmig wieder ab. Dabei zeigt sich, dass die Löslichkeit dieser Basis in Wasser viel geringer ist als die des Benzidins selbst; ihr Schmelzpunkt liegt bei 73—74°.

In dem Verhalten seiner wässerigen Lösung den üblichen Reagentien auf Benzidin gegenüber, gleicht dieser neue Körper fast vollkommen dem von Berger[1]) und von mir zum Vergleich nochmals hergestellten Methylbenzidin. Bemerkenswert ist, dass, im Gegensatze zum Benzidin, die neue Basis kein schwerlösliches Sulfat gibt. Vergleicht man ferner die Schmelzpunkte des Methylbenzidins und des eben beschriebenen Körpers mit dem des Benzidins selbst, so sieht man, dass die Schmelzpunkte mit Zunahme des Molekuls sinken: Benzidin schmilzt bei 122°, Methylbenzidin bei 83° und der neugewonnene Körper bei 73—74°. Diese

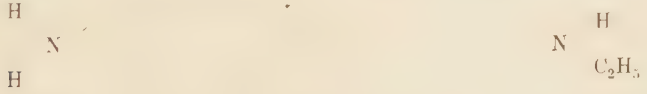
Tatsache, zusammen mit dem übrigen Verhalten, charakterisiert die neue Verbindung als ein Monoalkylbenzidin.

Leider waren die Ausbeuten stets so geringe, dass mir von dem reinen Körper nach der sonstigen Charakterisierung desselben nur eben soviel übrig blieb, um damit eine Analyse ausführen zu können.

I. 01206 gr Substanz ergaben bei einer Temperatur von 16° und 756 mm Barometerstand 13.42 cm³ N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{16}N_2$	I.
C = 79.22 %	—
H = 7.55 „	—
N = 13.23 „	12.90
100.00 %	

Der erhaltene Stickstoffwert stimmt ausreichend gut für die Formel:



Ich kann demnach wohl mit Sicherheit behaupten, das Monoäthylbenzidin hergestellt zu haben.

C. Vergleich der Eigenschaften und der Reaktionen des Benzidins mit den Alkylbenzidinen und dem Methyltolidin.

	Schmelzpunkt	Löslichkeit in Wasser	Eine 1 ‰ige Lösung der Base zeigt mit		
			verdünnter wässeriger Lösung von $K_2Cr_2O_7$	verdünnter wässeriger Lösung von $K_3Fe(CN)_6$	einem Gemisch von CS_2 und Bromwasser
Benzidin $C_{12}H_{12}N_2$	122°	In heissem Wasser leicht löslich; in kaltem H_2O fast unlöslich; krystallisiert daraus in weissen Blättchen.	sofort einen tiefblauen Niederschlag	sofort einen tiefblauen Niederschlag	Das Bromwasser zuerst intensiv blau; dann grün. Bei mehr Bromwasser wässerige Schicht farblos, CS_2 wird rot.
Methylbenzidin $C_{13}H_{14}N_2$	83°	In heissem Wasser schwerer löslich, doch noch daraus in Nadeln umkrystallisierbar	zunächst schmutzig grüne Färbung, wird nach 5 Minuten blau und bildet allmählich tiefblauen Niederschlag	gleich blaue Färbung, aber erst nach einigen Minuten blauer Niederschlag	Dieselben Phasen wie bei Benzidin sind noch zu erkennen, aber die Farbenunterschiede treten nicht so rasch u. so prägnant auf.
Aethylbenzidin $C_{14}H_{16}N_2$	74°	In heissem Wasser noch schwerer löslich; bei raschem Erkalten Blättchen, bei langsamem Abkühlen Nadeln.	s. Methylbenzidin	s. Methylbenzidin	s. Methylbenzidin.
Methyltolidin $C_{15}H_{18}N_2$	85°	In heissem Wasser fast unlöslich.	Erst nach stundenlangem Stehen geringe Blaufärbung; keinen Niederschlag	nur geringe Blaufärbung	Keine Reaktion.

Aus der Tabelle geht hervor, dass zwar die beiden substituierten Benzidine noch ein der Muttersubstanz analoges Verhalten zeigen, sie büssen aber an Reaktionsfähigkeit in dem Masse, wie die Zahl der Alkylgruppen wächst, ein.

Bemerkenswert ist weiter, dass mit Zunahme des Molekulargewichtes die Schmelzpunkte bei den Benzidinen niedriger werden.

Das Methyltolidin zeigt die Benzidinreaktionen fast gar nicht mehr, wohl infolge der Schutzwirkung der o-substituierenden Methylgruppen.

H. Zusammenfassung.

1. Sobald man die richtigen Mengenverhältnisse zwischen Hydrazo-o-toluol und Dimethylsulfat anwandte und lange genug kochte, ging die Bildung von Monomethylhydrazo-o-tolulol vor sich.

2. Die Umlagerung des Monomethylhydrazo-o-toluols in salzsaures Monomethyl-o-tolidin liess sich durch alkoholische Salzsäure nahezu quantitativ erreichen.

3. Die Isolierung der freien Basis Monomethyl-o-tolidin aus der wässerigen Lösung durch Uebersättigen mit Natronlauge war leicht möglich; die Derivate: Das platinchlorwasserstoffsaure und das pikrinsaure Salz, das Dibenzoyl-o-tolidin und das Kondensationsprodukt des Methyltolidins mit Salicylaldehyd waren ebenfalls ohne grössere Schwierigkeiten herzustellen.

4. Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Monomethyl-o-tolidin konnte durch die Darstellung und die Analyse einiger Derivate der jeweilig entstehenden nitrosofreien und nitrosohaltigen Diazoniumsalze charakterisiert werden. Es entstanden die Farbstoffe:

a. Das Monomethyl-o-tolidinazo-β-Naphtol.
b. Das Monomethylnitroso-o-tolidinazo-β-Naphtol.
c. Das Monomethyl-o-tolidinazo-dimethylanilin.
d. Das Monomethylnitroso-o-tolidinazodimethylanilin.

e. Das Monomethyl-o-tolidinazo-β-Naphtoldisulfosaure Natrium.

Weiterhin konnten einige unsymmetrische Disazofarbstoffe dargestellt werden.

a. Durch Kombination von Monomethyl-o-tolidinazo-dimethylanilin mit Benzoldiazoniumchlorid.

b. Durch Kombination von Monomethyl-o-tolidinazo-β-naphtoldisulfosaurem Natrium mit Benzoldiazoniumchlorid.

c. Durch Kombination von Monomethyl-o-tolidinazo-β-naphtoldisulfosaurem Natrium mit diazotierter Sulfanilsäure.

5. Ausfärbung mit den hergestellten wasserlöslichen Azo- und Disazofarbstoffen ergaben:

Dass die Affinität zur ungebeizten Baumwollfaser durch Einführung einer zweiten Azogruppe infolge ihrer chromophoren Eigenschaften wesentlich erhöht wird. Dabei tritt eine Verschiebung der Nuancen nach Blau ein.

6. Die Versuche, Methylhydrazobenzol mit anderen Mitteln wie mit Dimethylsulfat herzustellen, verliefen ergebnislos.

7. Dagegen gelang es wieder, wenn auch nur kleine Mengen des Monoäthylbenzidins durch Einwirkung von Diäthylsulfat auf Hydrazobenzol in Gegenwart von Magnesiumoxyd im Ueberschuss darzustellen.

8. Der Vergleich der Eigenschaften und der Reaktionen des Benzidins mit den Alkylbenzidinen und dem Methyltolidin zeigte, dass die Reaktionsfähigkeit mit der Einführung der Alkylgruppen abnimmt.

Lebenslauf.

Am 31. Oktober 1878 wurde ich, Arno Becker, zu Neuhaus im Solling als der Sohn des Glasfabrikbesitzers Wilhelm Becker geboren. Ich bin evangelischen Glaubens. Von Ostern 1889 ab besuchte ich die Gymnasien zu Holzminden a. d. Weser und zu Wolfenbüttel. Ostern 1900 verliess ich die letzte Anstalt mit dem Zeugnis der Reife und am 4. Mai desselben Jahres wurde ich an der Leipziger Universität als Studierender der Rechte immatrikuliert. Nach zwei Semestern wandte ich mich ausschliesslich dem Studium der Chemie zu, blieb bis zum 7. Juli 1906 immatrikuliert und war ununterbrochen im I. Chem. Institut zu Leipzig praktisch tätig; bestand daselbst das Verbandsexamen für Chemiker und begann im Sommermester 1904 meine Promotionsarbeit, die ich nach 4 Semestern abschliessen konnte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: Friedberg, Hasse, Hantzsch, Ley, Ostwald, Rassow, Siegfried, Stobbe, Wagner, Wiener, Wislicenus, Zirkel.